



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08F 220/06, A61L 15/60</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/19116</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Mai 1997 (29.05.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/05075 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 18. November 1996 (18.11.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 43 369.6      21. November 1995 (21.11.95)    DE 196 46 484.6      11. November 1996 (11.11.96)    DE  <b>(71) Anmelder:</b> STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> STOCKHAUSEN, Dolf; Hüttenallee 145, D-47800 Krefeld (DE). HARTAN, Hans-Georg; Langstraat 1, D-47625 Kevelaer (DE). BREHM, Helmut; Dachsstrasse 22, D-47800 Krefeld (DE). JONAS, Gerd; Grünkesweg 6, D-47906 Kempen (DE). MESSNER, Bernfried; 305 Pisgah Place, Greensboro, NC 27455 (US). PFLÜGER, Klaus; Erkelenzer Strasse 15, D-47807 Krefeld (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-50667 Köln (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, PL, RU, TR, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> FLUID-ABSORBING POLYMERS, PROCESS FOR THE PREPARATION AND USE THEREOF  <b>(54) Bezeichnung:</b> FLÜSSIGKEITSABSORBIERENDE POLYMERE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to super-absorbent, cross-linked polymerisates for aqueous liquids which comprise monomers carrying partially neutralised, monoethylenically unsaturated acid groups, optionally other monomers copolymerisable therewith and optionally polymers suitable as a graft base. Said polymerisates can be obtained using a cross-linkage/ monomer combination from I. <math>\text{CH}_2=\text{CHR}^6\text{-CO-(OCHR}^3\text{-CHR}^3)_2\text{O-CH}_2\text{-CHR}^6=\text{CH}_2</math>, II. <math>\text{CH}_2=\text{CHR}^6\text{-R}^5\text{-(OCHR}^3\text{-CHR}^3)_x\text{OR}^4</math>, III. <math>\text{R}^1\text{-[O(CHR}^3\text{-CHR}^3\text{O)}_u\text{-CO-R}^2]_x</math>, and/or diallyl amine or triallyl amine and /or bisacrylamides, where <math>\text{R}^1</math> is a polyvalent C2-10-alkyl, <math>\text{R}^2</math> is a linear or branched C2-10 alkenyl, <math>\text{R}^3</math> is H, <math>\text{CH}_3</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_5</math>, <math>\text{R}^4</math> is H, linear or branched C1-10 alkyl, <math>\text{R}^5</math> is CO, <math>\text{CH}_2</math>, <math>\text{R}^6</math> is H, <math>\text{CH}_3</math>, x is 2-6, u is 0-15, v is 1-45.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft superabsorbierende vernetzte Polymerisate für wäßrige Flüssigkeiten, die aus teilneutralisierten monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren, gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren sowie gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten Polymeren aufgebaut sind und die unter Verwendung einer Vernetzer/Monomerkombination aus I. <math>\text{CH}_2=\text{CHR}^6\text{-CO-(OCHR}^3\text{-CHR}^3)_2\text{O-CH}_2\text{-CHR}^6=\text{CH}_2</math>; II. <math>\text{CH}_2=\text{CHR}^6\text{-R}^5\text{-(OCHR}^3\text{-CHR}^3)_x\text{OR}^4</math>; III. <math>\text{R}^1\text{-[O(CHR}^3\text{-CHR}^3\text{O)}_u\text{-CO-R}^2]_x</math>, und/oder Di- bzw. Triallylamin und/oder Bisacrylamide mit <math>\text{R}^1</math>: mehrwertiges C2-10-Alkyl, <math>\text{R}^2</math>: linear oder verzweigt C2-10-Alkenyl, <math>\text{R}^3</math>: H, <math>\text{CH}_3</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_5</math>, <math>\text{R}^4</math>: H, linear oder verzweigt C1-10-Alkyl, <math>\text{R}^5</math>: CO, <math>\text{CH}_2</math>, <math>\text{R}^6</math>: H, <math>\text{CH}_3</math>, x: 2-6, u: 0-15, v: 1-45, herstellbar sind.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## **Flüssigkeitsabsorbierende Polymere, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

Die Erfindung betrifft superabsorbierende Polymere für wäßrige Flüssigkeiten, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung. Die Polymerisate auf Basis von Carboxylatgruppen enthaltenden Monomeren, erhalten durch eine spezielle Kombination aus Vernetzern und weiteren Comonomeren, zeigen eine bisher nicht erreichte Eigenschaftskombination in Bezug auf Aufnahmegeschwindigkeit, hohe Retention bei hoher Absorption unter Druck, niedrigen löslichen Anteilen und guter Permeabilität der Gelschicht für wäßrige Flüssigkeiten unter Druckbelastung und stabiler Oberflächenvernetzung.

Superabsorbierende Polymere sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wäßrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut, aufzunehmen und die absorbierte Flüssigkeitsmenge unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Absorptionseigenschaften finden die Polymeren hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärartikel, wie z.B. in Babywindeln und Damenbinden.

Bei den kommerziell verfügbaren superabsorbierenden Polymeren handelt es sich im wesentlichen um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke/Acrylsäure-Pfropfcopolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natrium- oder Kalium-Ionen neutralisiert sind.

Die Herstellung superabsorbierender Polymere erfolgt überwiegend durch Polymerisation wäßriger Lösungen von Mischungen aus teilneutralisierter Acrylsäure und Vernetzer zu einem Polymergel, das nach mechanischer Zerkleinerung getrocknet und auf eine bestimmte Korngröße gemahlen wird. Alternativ können Polymerpulver auch über eine inverse Suspensionspolymerisation gewonnen werden, bei der die wäßrige Monomerphase in einer Ölphase, die z.B. aus Cyclohexan besteht, mit Hilfsmitteln suspendiert und anschließend polymerisiert wird. Durch azeotrope Destillation entfernt

man das sich in den Polymertröpfchen befindende Wasser und isoliert anschließend die Polymerisatteilchen durch Abfiltrieren von der Ölphase.

Im Zuge der technischen Weiterentwicklung der superabsorbierenden Polymere hat sich das Anforderungsprofil an diese Produkte über die Jahre deutlich verändert. Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierenden Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Retention einerseits und Gelfestigkeit andererseits stellen jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus der US 3 247 171 und der US Re 32,649 bekannt ist. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hoher Retention nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck (z.B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsaufnahme verhindert. Es muß also ein ausgewogenes Verhältnis von Retention und Gelstärke angestrebt werden, damit im Anwendungsfall die Flüssigkeitsaufnahme auch gegen einen ausgeübten Druck erfolgen kann. Diese spezifische Absorptionseigenschaft wird in der EP 339 461 als Aufnahme unter Druck bezeichnet.

Die Methode zur Messung der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AUL) wird bei verschiedenen hohen Belastungen durchgeführt. Im Zuge der gestiegenen Anforderungen an Superabsorber hat es sich herausgestellt, daß die ursprüngliche Prüfbelastung von  $21 \text{ g/cm}^2$  (0,3 psi) nicht mehr den erwünschten Eigenschaftsstandard mißt, wie er für Inkontinenzprodukte bzw. für Windelkonstruktionen mit niedrigen Fluffgehalten und hohen Mengen Superabsorber erforderlich ist. Demzufolge werden heute Druckbelastungen bei  $42 \text{ g/cm}^2$  (0.6 psi) und vorzugsweise bei  $63 \text{ g/cm}^2$  (0.9 psi) gemessen.

Der zunehmenden Tendenz, die Sanitärartikel immer kleiner und dünner zu gestalten, kann nur dadurch entsprochen werden, daß man den großvolumigen Fluffanteil in der Windel reduziert und

gleichzeitig den Anteil an Superabsorber erhöht. Hierdurch muß der Superabsorber zusätzliche Aufgaben bezüglich Flüssigkeitsaufnahme- und transport übernehmen, die vorher der Fluff erfüllte.

Die Superabsorber können durch das Verfahren der nachträglichen Oberflächenvernetzung in Ihrem Eigenschaftsprofil verbessert werden, insbesondere auch in ihrer Flüssigkeitsaufnahme unter Druck, da das bekannte Phänomen des "gel blocking" unterdrückt wird, bei dem angequollene Polymerteilchen miteinander verkleben und eine weitere Flüssigkeitsaufnahme und Flüssigkeitsverteilung in der Windel behindern. Während der Nachvernetzung werden die Carboxylgruppen der Polymermoleküle an der Oberfläche der Superabsorberteilchen mit Vernetzungsmitteln unter erhöhter Temperatur vernetzt. Als Vernetzer finden u.a. mehrwertige Metallsalze, Glycidylverbindungen, Polyole, Polyepoxide, Polyamine, Alkylencarbonate und Polyethylenglykole Verwendung. Der Schritt der Nachvernetzung kann auch mehrfach erfolgen. Aus den Patentschriften geht hervor, daß die erhöhte Flüssigkeitsaufnahme unter Druck mit dem Nachteil einer deutlichen Reduzierung der Retention verbunden ist. Es besteht demnach ein Bedarf an Superabsorbervorprodukten, die bei der Nachvernetzung einen weniger starken Abfall in den Retentionswerten aufweisen. Weiterhin ist es bisher nicht gelungen, die Oberflächenvernetzung dauerhaft am Polymergerüst zu fixieren, so daß ihre Effekte durch mechanische Einwirkungen auf den Absorber zum größten Teil wieder zunichte gemacht werden.

Für die Verarbeitung der Superabsorber werden je nach Anwendungsfall unterschiedliche Siebfractionen eingesetzt, so z.B. für Windeln zwischen 100 und 800µ, für Kabelisolierungen unter 200µ. D.h. im Falle der Anwendung in Kabeln sind die Feianteile der Superabsorber wegen ihrer Tendenz zum gel blocking von Vorteil, da dadurch das in das Kabel eindringende Wasser abgeblockt wird. In der Windel ist dieser Effekt unerwünscht, da er die Flüssigkeitsaufnahme und Verteilung behindert, deshalb wählt man gröbere Siebfractionen aus.

Neben einem hohen Niveau der Retention und der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck müssen Superabsorber niedrige Mengen an löslichen Anteilen enthalten, die aufgrund unvollkommener Vernetzung während der Polymerisationsreaktion auftreten und im Anwendungsfall nicht vollständig

im Polymerkörper zurückgehalten werden. Dies führt letztlich zu einer Verminderung der Fähigkeit des Superabsorbers zur Flüssigkeitsaufnahme und Flüssigkeitsverteilung in der Windel. Als Grenzwerte für niedrige lösliche Anteile werden z.B. in der US Re. 32,649 7.5% nach 1 Stunde und 17% nach 16 Stunden angegeben. Gemessen an den heute von den Hygieneartikel herstellenden Produzenten gewünschten Produkteigenschaften liegen diese Grenzwerte für die löslichen Anteile viel zu hoch.

Die Optimierung der Gebrauchseigenschaften der superabsorbierenden Polymere erfolgte in der Vergangenheit vor allem durch Variation der Vernetzerart und Vernetzermenge, durch den pH-Wert während der Polymerisation und durch Nachbehandlung der Polymerpartikel im Sinne einer Beschichtung oder Oberflächennachvernetzung. Bislang konnten jedoch noch keine Superabsorber zur Verfügung gestellt werden, die die Eigenschaftskombinationen aus hoher Retention, hohem AUL (63 g/cm<sup>2</sup>, 0.9psi) und niedrigen löslichen Anteilen bei gleichzeitig hoher Permeabilität in der Gelschicht für wässrige Flüssigkeiten unter Druckbelastung, hoher Aufnahmegeschwindigkeit und nachhaltiger Oberflächenvernetzung in sich vereinen.

Der WO 94/09043 liegt die Aufgabestellung zugrunde, neue superabsorbierende Polymere mit einem für wässrige Flüssigkeiten erhöhten Aufnahmevermögen, auch unter Druckbelastung bereitzustellen. Sie beschreibt als Lösung dieser Aufgabe doppelt vernetzte Superabsorber, deren Herstellung in der ersten Stufe die Vernetzung während der Polymerisation mit Methylenbisacrylamid, Bis(acrylamido)essigsäure, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Estern bzw. Amiden mit endständigen Vinyl- und Allyl-Funktionen oder hoch ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrat vorsieht und in einer zweiten Stufe die entstandenen Polymerpartikel an der Oberfläche mit einem Vernetzer beschichtet und dann vernetzt. Bei diesem, an sich bereits bekannten Verfahren, sind die bevorzugten Oberflächenvernetzer Polyhydroxyverbindungen, die zusammen mit Wasser oder Wasser/Lösemittelgemischen aufgebracht und bei erhöhten Temperaturen (175 - 230°C) zur Reaktion gebracht werden, nachdem zuvor die Feuchtigkeit des Polymergels der ersten Stufe zumindest teilweise entfernt wurde.

Durch die Kombination eines der genannten primären Vernetzer mit den sekundären Oberflächenvernetzern sollen angeblich einzigartige Produkteigenschaften bezüglich der Retention und der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck erreicht werden, wodurch die vorteilhafte Anwendung in Hygieneartikeln, bei denen die absorbierenden Polymere beträchtliche Mengen an Flüssigkeit aufsaugen und auch unter Druckbelastung zurückhalten müssen, gegeben ist.

Bei der Durchsicht der Versuchsergebnisse fällt auf, daß die Polymere allein durch die Lagerung bei hoher Temperatur ohne Zusatz eines Nachvernetzers einen deutlichen Eigenschaftssprung machen. Durch die Nachvernetzung erfolgt dann nochmals eine Anhebung der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck bei  $42 \text{ g/cm}^2$  ( 0.6 psi ). Diese AUL-Werte liegen dann je nach Ausführungsbeispiel in einem Bereich von 10 bis 26 g/g, wobei die Produkte mit den höchsten AUL-Werten aber nur Absorptionswerte von 30 g/g erreichen. Absorptionswerte von über 30 g/g sind, wie das Beispiel 3B (Absorption 35 g/g und AUL 16.5 g/g) zeigt, nur auf Kosten des AUL bei  $42 \text{ g/cm}^2$  (0.6psi) möglich. Damit wird deutlich, daß die Produkte mit der speziellen Vernetzerkombination der WO 94/09043 keinesfalls den hohen Anforderungen genügen, die heutzutage an derartige vernetzte Polymerisate gestellt werden, d.h. die dort für  $42 \text{ g/cm}^2$  (0.6 psi) gemessenen Spitzenwerte werden heute für eine höhere Belastung bei  $63 \text{ g/cm}^2$  (0.9 psi), kombiniert mit Absorptionswerten von deutlich über 30 g/g gefordert.

Die WO 93/21237 beschreibt superabsorbierende Polymere, die mit ungesättigten Estern von Polyalkylglykolen vernetzt sind und die in einem Nacherhitzungsprozeß eine Eigenschaftsbesserung bezüglich Retention und Flüssigkeitsaufnahme unter niedrigem Druck  $21 \text{ g/cm}^2$  ( 0.3 psi ) auf jeweils 25 g/g erlangen. Ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrlat ist der bevorzugte Vernetzer, wobei die Anzahl der EO-Einheiten pro Polyglykolkette zwischen 2 und 7 liegen kann. Gemäß den Ausführungen in dieser Schrift führt die Verwendung von nicht oder nur gering ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrlat zu wesentlich schlechteren Eigenschaften der damit vernetzten Superabsorber. In Analogie zu den Polymeren der WO 94/09043 erfüllen auch die hier beschriebenen Produkte nicht die heutzutage gestellten Anforderungen bezüglich der Absorption

unter höherem Druck bei  $63 \text{ g/cm}^2$  (0.9 psi). In der Abbildung 13 auf Seite 8/8 der WO 93/21237, die den Verlauf der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck für verschiedene Druckbelastungen darstellt, zeigt sich ganz klar die Schwäche der dort beschriebenen Polymere, deren Meßwerte von ca.  $18 \text{ g/g}$  im interessanten Druckbelastungsbereich von  $63 \text{ g/cm}^2$  (0.9 psi) völlig unbefriedigend sind. Dies gilt um so mehr, als die Meßwerte an einer völlig unüblichen Siebfraction von  $300 - 600 \mu\text{m}$  ermittelt wurden, die per se höhere Meßwerte liefert, als die praxisübliche Siebfraction von  $150 - 800 \mu\text{m}$ .

Der US Re. 32,649 ist die Herstellung nicht gepfropfter superabsorbierender Polymere mit hohem Gelvolumen, hoher Gelstärke, gemessen über den Schermodul und niedrigen löslichen Anteilen zu entnehmen. Das Gelvolumen soll mindestens  $20 \text{ g/g}$  betragen und der Höchstwert der löslichen Anteile, gemessen nach 1 Stunde soll  $7.5 \%$  nicht überschreiten und im Gleichgewichtszustand nach 16 Stunden maximal  $17 \%$  betragen. Die Polymere werden bevorzugt in einer niedrigen wäßrigen Ansatzkonzentration von 8 bis  $24 \text{ Gew.}\%$  aus nicht neutralisierter Acrylsäure aufgebaut, die Vernetzung erfolgt vorzugsweise durch N,N'-Methylenbisacrylamid, Trimethylolpropantriacyrat oder Triallylamin. Nachfolgend wird zerkleinert, neutralisiert, gemahlen und getrocknet. Das Herstellungsverfahren der Re 32,649 weist wesentliche Verfahrensmängel auf. Zum einen liegt aufgrund der niedrigen Ansatzkonzentration und einer mehrstündigen Nacherhitzung des Polymergels eine unwirtschaftlich niedrige Raum/Zeit-Ausbeute vor, zum anderen ist der Verfahrensschritt der nachträglichen Neutralisation des festen Polymergels technisch sehr zeitaufwendig und nicht in der Qualität durchzuführen, wie es eine Neutralisation in der vorausgehenden Lösung sein kann. Nachträglich neutralisierte Polymergele sind in der Regel nicht gleichmäßig durchneutralisiert und oftmals aufgrund von ungleichmäßiger Alkaliverteilung verfärbt. Als Folge der ungleichmäßigen Neutralisation können auch starke Qualitätsschwankungen innerhalb des Produktes entstehen.

Die EP 690 077 beschreibt Superabsorber mit verbesserter Bruchfestigkeit durch Verwendung von Polyethylenglycolen und Derivaten wie z.B. Methoxypolyethylenglycol-Methacrylaten als Additive



oder Comonomere. Die Superabsorber zeichnen sich dadurch aus, daß bei einem Mahltest im Verhältnis zu einem Referenzprodukt weniger Partikel im Bereich  $< 5 \mu\text{m}$  entstehen. Aussagen zu den Quelleigenschaften der Superabsorber nach der mechanischen Belastung werden nicht gemacht. Die beschriebenen Superabsorber sind weder mit speziellen Vorvernetzern noch mit Oberflächen-Nachvernetzern hergestellt. Die angegebenen Absorptionen unter Druck von mindestens 17 g/g, bevorzugt  $> 20 \text{ g/g}$  (AUL) beziehen sich lediglich auf eine äußerst niedrig gewählte Belastung von ca.  $20 \text{ g/cm}^2$  und liegen, gemessen am Stand der Technik, nicht in einem diskutablen Bereich. Superabsorber des Standes der Technik bieten seit geraumer Zeit höhere Absorptionen unter höherem Druck ( $63 \text{ g/cm}^2$ ) von  $> 20 \text{ g/g}$ .

Die Verwendung von Polyethylenglycolen zur Entstaubung von Superabsorbern ist hingegen bekannt:

In der WO 94/22940 werden superabsorbierende Polymere mit einem geringen Staubanteil beschrieben, die aufgrund einer Oberflächenbeschichtung mit Polyol oder Polyethylenglykol entstehen und die eine Flüssigkeitsaufnahme unter niedrigem Druck bei  $21 \text{ g/cm}^2$  (0.3 psi) von  $> 20 \text{ g/g}$  aufweisen. Die Behandlung von Superabsorbern mit derartigen Substanzen ist bereits in der WO 93/21237 vorbeschrieben (Seite 12, Z.15). Diese abriebverbesserte, staubreduzierte Einstellung erfordert im Herstellungsprozeß der superabsorbierenden Polymere allerdings einen zusätzlichen Verfahrensschritt.

Aus dem Stand der Technik ist bisher kein Vorschlag zur Herstellung von Superabsorbern mit der gewünschten Eigenschaftskombinationen aus hoher Permeabilität für wäßrige Flüssigkeiten, stabiler Oberflächenvernetzung, hoher Retention, hoher Aufnahmegeschwindigkeit, druckfestem Hydrogel und niedrigem löslichen Anteil zu entnehmen.

Niedrige lösliche Anteile sind letztlich auch eine Voraussetzung für Superabsorber, die einen anwendungsgemäßen Quelldruck über längere Zeit aufweisen müssen. Liegen die löslichen Anteile über 12 %, kann der Superabsorber nach einer Standzeit von 16 h unter Druckbelastung, etwa in einer Windel, nicht mehr die anwendungstechnisch geforderte Flüssigkeitsmenge speichern.

Insbesondere die Permeabilität in der Schicht (d.h. in x,y-Richtung) des absorbierenden Artikels, die den Superabsorber enthält, gewinnt zunehmend an Bedeutung, wenn Konstruktionen mit immer geringerer Fluffmenge bei gleichzeitig erhöhter Superabsorbermenge eingesetzt werden. Dies gewinnt zusätzlich an Bedeutung, wenn die Flüssigkeitsverteilung unter Druck von z.B. 50 g/cm<sup>2</sup> erfolgen muß.

Eine geeignete Methode zur Bestimmung der Permeabilität einer Gelschicht in x,y-Richtung unter Druck ist die Methode der Bestimmung der Absorption unter Druck durch eine flächenreduzierte Öffnung im Boden einer sogenannten AAP-Zylindereinheit.

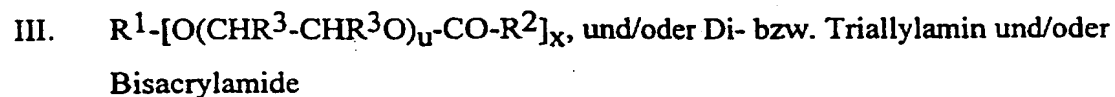
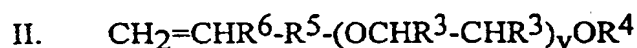
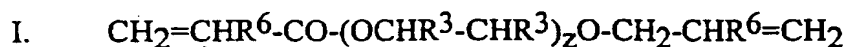
Die AAP-Zylindereinheit wurde in EP 640 330 auf Seite 14 (Absorption against Pressure test) beschrieben.

Superabsorbierende Polymere, die dem heutigen Stand der Technik bezüglich der Konstruktion von absorbierenden Artikeln genügen sollen, müssen den Flüssigkeitstransport in x,y Richtung, d. h. innerhalb der Gelschicht dergestalt unterstützen, daß bei der genannten Meßmethode möglichst hohe Absorptionswerte erreicht werden. Die gemessenen Werte werden dann mit der jeweiligen Absorption gegen Druck bei gleicher Belastung (20 g/cm<sup>2</sup> bzw. 50 g/cm<sup>2</sup>) verrechnet und als prozentuale Absorption angegeben. Das Anforderungsprofil an größere Mengen Superabsorber enthaltende Windeln erfordert Werte im Bereich > 50 %, wobei für den flächenreduzierten AAP-Wert mindestens 15 g/g erreicht werden müssen.

Es bestand daher die Aufgabe neue Polymerisate und ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen, die als Superabsorber zur Verwendung in Windelkonstruktionen oder bei anderen technischen Anwendungen eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Kombination der Eigenschaften aus Retention, Flüssigkeitsaufnahme unter Druck bei 63 g/cm<sup>2</sup> (0.9 psi) und löslichen Anteilen aufweisen und die aufgrund ihrer Polymerzusammensetzung eine effiziente und nachhaltige Oberflächenvernetzung besitzen und aufgrund ihrer Permeabilität auch unter Druck

(50g/cm<sup>2</sup>) eine gute Flüssigkeitsverteilung im gequollenen Zustand erlauben. Darüber hinaus sollen die Superabsorber eine hohe Sauggeschwindigkeit und einen hohen Quelldruck aufweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß wäßrige Flüssigkeiten absorbierende vernetzte Polymerisate, aufgebaut aus teilneutralisierten, monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren, gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren sowie gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten wasserlöslichen Polymeren, die unter Verwendung einer Vernetzer-Kombination aus



mit

$\text{R}^1$ : mehrwertiges C2-10-Alkyl,

$\text{R}^2$ : linear oder verzweigt C2-10-Alkenyl,

$\text{R}^3$ : H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

$\text{R}^4$ : H, linear oder verzweigt C1-10-Alkyl,

$\text{R}^5$ : CO, CH<sub>2</sub>,

$\text{R}^6$ : H, CH<sub>3</sub>,

x: 2-6,

u: 0-15,

v: 1-45,

z: 3-20

hergestellt und anschließend einer Oberflächenvernetzung unterzogen werden, eine Retention größer 30g/g und eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck bei 63 g/cm<sup>2</sup> (AUL 0.9 psi) größer 20 g/g aufweisen und deren lösliche Anteile nach 1 Stunde kleiner 6,5 % und nach 16 Stunden kleiner 10 % sind und deren Permeabilität innerhalb der Gelschicht die Nutzung von mindestens 50 %, -Test (Absorption gegen Druck bei auf x% reduzierter Saugfläche) bei mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g AAP50-A<sub>x</sub> erlaubt. Aufgrund der erfindungsgemäßen vorzugsweise mindestens 60 % der Absorptionskapazität unter einer Belastung von 50 g/cm<sup>2</sup> im AAP-A<sub>x</sub> Polymerstruktur findet eine verbesserte und nachhaltige Vernetzung zwischen dem Polymer und dem Oberflächenvernetzer statt. Dies äußert sich darin, daß der AUL (63 g/cm<sup>2</sup>) nach einem Belastungstest zur Ermittlung der Stabilität der Oberflächenvernetzung noch Werte größer 18 g/g aufweist, was auf eine ungewöhnlich stabile Oberflächenvernetzung und eine äußerst gründliche Reaktion mit dem Oberflächenvernetzer schließen läßt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzer gemäß Formel I enthalten eine (Meth)allylfunktion und eine (Meth)acrylsäureesterfunktion und eine zwischen diesen beiden Funktionen angeordnete hydrophile Kette, die aus mindestens drei, vorzugsweise 5 bis 20 Ethylenoxideinheiten besteht. Die Verwendung von gemischten Ethylenoxid/ Propylenoxidketten, die als Random- oder Blockcopolymer hergestellt sein können, ist möglich. Die Löslichkeit des Vernetzers in der zu polymerisierenden Monomerlösung kann durch das Verhältnis von EO/PO-Einheiten eingestellt werden. Die Vernetzer lassen sich zum Beispiel durch Veresterung von alkoxyliertem Allylalkohol mit (Meth)acrylsäure herstellen. In den erfindungsgemäßen Vernetzern können sich durch das Herstellverfahren bedingte Restgehalte von Ausgangskomponenten befinden, die sich jedoch auf die Eigenschaften der Superabsorber nicht nachteilig auswirken. Die Vernetzer gemäß der Formel I oder deren Gemische werden zu 0-1,0 Gew.% und bevorzugt zu 0,05-0,6 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1-0,4 Gew.% bezogen auf die gesamten Monomeren eingesetzt.

Die erfindungsgemäß mit den Vernetzern zu verwendenden Monomere gemäß Formel II stellen bevorzugt (Meth)acrylsäureester oder (Meth)allylalkoholether von Polyalkylenglykolen dar. In einer

bevorzugten Ausführungsform ist die Polyoxyalkylenglykolkette endständig mit einem Alkylrest versehen. Die C-Anzahl im Alkylrest liegt im Bereich 1-10, bevorzugt im Bereich 1-7 und besonders bevorzugt 1-4. Bei der Auswahl der Alkylgruppe ist auch auf den tensidischen Charakter des Monomers zu achten und gegebenenfalls muß zur Vermeidung von Schaumbildung, wie sie in einigen Polymerisationsverfahren durchaus störend auftreten kann, der Alkylrest entsprechend angepaßt werden. Die Polyoxyalkylenglykolkette setzt sich vorzugsweise aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid zusammen, wobei die Löslichkeit des Vernetzers in der wäßrigen Monomerlösung durch das Verhältnis von EO/PO eingestellt werden kann. Der Gehalt an Alkylglykoleinheiten in der Kette liegt im Bereich 1-45, bevorzugt im Bereich 1-30 und besonders bevorzugt im Bereich 5-25. Die Monomere gemäß der Formel II bzw. deren Gemische werden zu 0,1-10 Gew.% und bevorzugt zu 0,5-5 Gew.% und besonders bevorzugt zu 1,0-3,5 Gew.% bezogen auf die gesamten Monomeren eingesetzt. Die Monomeren nach II sind im Handel erhältlich, z.B. die Methylpolyethylenglykolmethacrylate von der Firma Interorgana unter der Bezeichnung Bisomer MPEG(x)MA (x=350, 1000, 2000).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzer gemäß III stellen Ester von Polyhydroxyverbindungen mit ungesättigten Carbonsäuren dar, die in einer bevorzugten Ausführungsform alkoxyliert sind. Bevorzugt werden C3-6-Polyhydroxyverbindungen mit 2-4 Hydroxylgruppen als Ausgangsverbindungen für die Synthese derartiger Vernetzer, beispielsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,3-Propandiol, Propylenglykol oder 1,4-Butandiol. Findet vor der Veresterung eine Alkoxylierung des Alkohols statt, so wird bevorzugt Ethylenoxid eingesetzt. Bevorzugt werden alkoxylierte Polyhydroxyverbindungen ab u=1, besonders bevorzugt ab u=3 eingesetzt. Als saure Komponente wird bevorzugt (Meth)acrylsäure verwendet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Vernetzers III wird Polyethylenglykol-di(meth)acrylat verwendet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Vernetzers III werden Di- bzw. Triallylamin und/oder N,N-Methylenbisacrylamid und/oder Bisacrylamidoessigsäure verwendet. Auch Mischungen der zuletzt genannten Vernetzer mit den zuvor genannten Carbonsäureestern der Polyhydroxyverbindungen zeigen eine ausgezeichnete Wirksamkeit.

Die Vernetzer gemäß III bzw. deren Gemische werden zu 0,01-1,0 Gew.% und bevorzugt zu 0,05-0,6 Gew.% und besonders bevorzugt zu 0,05-0,3 Gew.% bezogen auf die Monomeren eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Vernetzer nach III sind teilweise im Handel erhältlich, z.B. Trimethylolpropan-oxethylat-triacrylat von der Fa. Cray Valley unter der Bezeichnung Sartomer SR 415 (20EO), Craynor 435 (15EO), Sartomer RO 208 (9EO), Sartomer 454 (3EO) bzw. Pentaerythrit-oxethylat-tetraacrylat unter der Bezeichnung Craynor SR 494 (5EO) und Servocure RTT 192 (5EO) von der Fa. Servo Delden BV, Glycerin-ethoxylat-triacrylat (5,5EO) unter der Bezeichnung Sartomer 921 und Glycerin-propoxylat-triacrylat unter der Bezeichnung Sartomer 9021 von der Fa. Cray Valley sowie Polyethylenglykol-400-diacrylat als Craynor SR 344 bzw. Polyethylenglykol-600-dimethacrylat als Craynor SR 252 von der Fa. Cray Valley.

Überraschenderweise hat es sich herausgestellt, daß durch die erfindungsgemäße Vernetzer/Monomer-Kombination eine gegenseitige Solubilisierung von in der wäßrigen Monomerlösung löslichen und unlöslichen Vernetzerbestandteilen möglich ist. Dadurch wird auch die Verwendung von Vernetzern möglich, die normalerweise aufgrund ihrer mangelnden Löslichkeit nicht oder nur in äußerst begrenzter Menge einsetzbar sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat sich die Verwendung von Mischungen aus hoch und niedrig alkoxylierten Vernetzern/Monomeren gemäß I, II und III bei der Vernetzung der erfindungsgemäßen Superabsorber bewährt.

Das erfindungsgemäß zu verwendende, wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Polymerisat wird erhalten durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren, beispielsweise aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure bzw. deren Gemische in

Gegenwart der Vernetzer/Monomer-Kombination aus den Komponenten I, II und III. Der Anteil an diesen sauren Monomeren beträgt in der Monomermischung 55 - 99 Gew.%.

Die sauren Monomeren sind mindestens zu 25 Mol% und bevorzugt zu mindestens 50 Mol.% und besonders bevorzugt zu 50 bis 80 Mol % neutralisiert und liegen dann beispielsweise als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz bzw. deren Gemische vor. Die Neutralisation wird entweder durch die Zugabe der entsprechenden Alkali- bzw. Ammoniumhydroxyde oder mit den entsprechenden Carbonaten oder Hydrogencarbonaten ausgeführt.

Optional können die erfindungsgemäßen Polymerisate weitere, mit den Säuregruppen tragenden Monomeren copolymerisierbare Comonomere zur Modifizierung der Eigenschaften enthalten. Solche Comonomere können beispielsweise (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Vinylpyrrolidon, Vinylacetamid, Hydroxyethylacrylat, Alkylaminoalkyl(meth)acrylate, Alkylaminopropylacrylamide, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid oder deren Gemische sein. Derartige Comonomere sollten einen Anteil von 40 Gew.% nicht überschreiten, da sie die Quellfähigkeit des Superabsorbers gegebenenfalls beeinträchtigen können.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können wasserlösliche Polymere als Pfpopfgrundlage in Mengen bis zu 30 Gew.% enthalten. Dazu zählen unter anderem teil- oder vollverseifte Polyvinylalkohole, Stärke oder Stärkederivate, Cellulose oder Cellulosederivate, Polyacrylsäuren, Polyglykole oder deren Gemische. Die Molekulargewichte der als Pfpopfgrundlage zugesetzten Polymere müssen an die Gegebenheiten der Polymerisationsbedingungen angepaßt sein. So kann es z.B. im Falle einer wäßrigen Lösungspolymerisation aus Gründen der Viskosität der Polymerisatlösung erforderlich sein, nur niedrig- oder mittelmolekulare Polymere einzusetzen, wohingegen bei der Suspensionspolymerisation dieser Faktor eine untergeordnete Rolle spielt.

Neben Polymerisaten, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure zu erhalten sind, werden bevorzugt solche verwendet, die zusätzliche Anteile von pfropfpolymerisierter Stärke oder von Polyvinylalkohol enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Superabsorber geschieht prinzipiell nach zwei Methoden:

Nach der ersten Methode wird die teilneutralisierte Acrylsäure in wäßriger Lösung in Gegenwart der Vernetzer/Monomerkombination aus I, II und III sowie gegebenenfalls Polymerzusätzen durch radikalische Polymerisation in ein Gel überführt, das dann zerkleinert, getrocknet, gemahlen, nachvernetzt und auf die gewünschte Partikelgröße abgesiebt wird. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Patentliteratur weist sowohl ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch eine Vielzahl von Nachvernetzungsmöglichkeiten aus. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben, die durch Verweis Bestandteil des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens werden sollen: US 4 076 663, US 4 286 082, DE 27 06 135, US 4 076 663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818.

Die zweite Methode umfaßt das inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisationsverfahren. In diesen Prozessen wird eine wäßrige, teilneutralisierte Acrylsäurelösung mit Hilfe von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Die Vernetzer sind entweder in der Monomerlösung gelöst und werden mit dieser zusammen dosiert oder aber separat und gegebenenfalls nachträglich zugefügt. Die Zugabe von gegebenenfalls vorhandenen polymeren Pfropfgrundlagen erfolgt über die Monomerlösung oder durch direkte Vorlage in die Ölphase. Nach Beendigung der Polymerisation wird das Wasser azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernt und das Polymerprodukt abfiltriert. Eine Oberflächenvernetzung der Polymerteilchen kann sowohl in der Suspension als auch nachträglich am isolierten Polymerpulver vorgenommen werden. Das



Verfahrensprinzip ist beispielsweise in den Patentschriften US 43 40 706, DE 37 13 601, DE 28 40 010 beschrieben und soll hiermit durch Verweis als Bestandteil des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens betrachtet werden.

Der Zusatz der Nachvernetzer erfolgt häufig vorteilhafterweise auch in Form einer Lösung in Wasser, organischen Lösemitteln oder deren Mischungen, insbesondere dann, wenn geringe Mengen an Nachvernetzungsmittel angewandt werden. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Nachvernetzungsmittels sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer, sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Nachdem der Nachvernetzer mit dem vorvernetzten Polymer vermischt worden ist, wird zur Durchführung der Nachvernetzungsreaktion auf Temperaturen von 120 bis 250 °C, bevorzugt auf 135 bis 200°C und besonders bevorzugt auf 150 bis 185°C erhitzt. Die Zeitdauer der Nacherhitzung ist durch den Punkt begrenzt, bei dem das gewünschte Eigenschaftsprofil des Superabsorbers infolge von Hitzschädigung wieder zerstört wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Superabsorber zeigen eine bisher noch nicht erreichte Kombination von günstigen Eigenschaften. Aufgrund des positiven Einflusses der Vernetzer/Comonomer-Kombination wird die vor der Nachvernetzung vorhandene hohe Retention des Polymers derart gut stabilisiert, daß nach der Oberflächen-Nachvernetzung immer noch eine Retention von über 30 g/g gemessen wird.

Nach erfolgter Flüssigkeitsaufnahme, deren Geschwindigkeit bei kleiner 40 sec, bevorzugt kleiner 35 sec und besonders bevorzugt kleiner 30 sec liegt, zeichnen sich die gequollenen Gelpartikel durch einen trocknen Griff aus, d.h. sie haben nicht die unerwünschte nasse, klebrige Oberfläche, die bei unzureichender Vernetzung/Nachvernetzung entsteht. Hinzu kommt, daß gleichzeitig mit der hohen Retention die löslichen Anteile nach 1 Stunde mit kleiner 6,5%, vorzugsweise kleiner 5 % bzw. nach 16 Stunden mit kleiner 10 %, vorzugsweise kleiner 8 % äußerst niedrig ausfallen. Die

Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck (AUL) von  $63 \text{ g/cm}^2$  (0.9 psi) ist größer 20 g/g, bevorzugt größer 23 g/g und besonders bevorzugt größer 25 g/g.

Aufgrund der erfindungsgemäßen Vernetzer/Monomer-Kombination erhalten die Superabsorber eine ausgezeichnete Durchlässigkeit für Flüssigkeiten im gequollenen Zustand unter Belastung. Die erfindungsgemäße Vernetzer/Monomer-Kombination ermöglicht eine effiziente und nachhaltige Oberflächenvernetzung des Polymerisates. Dies ermöglicht die Herstellung von Superabsorbent, die nach einem Belastungstest zur Überprüfung der Stabilität der Oberflächenvernetzung (SDOV) noch AUL Werte ( $63 \text{ g/cm}^2$ ) von mindestens 18 g/g, bevorzugt größer 20 g/g und besonders bevorzugt größer 22 g/g aufweisen.

Der Quelldruck der erfindungsgemäßen Polymerisate ist hoch und beträgt nach einer Meßzeit von 20 Minuten mindestens 600 g, bevorzugt mindestens 800 g, und besonders bevorzugt größer 900 g.

Die erfindungsgemäßen hydrophilen Superabsorber finden überall dort ihre Verwendung, wo wäßrige Flüssigkeiten absorbiert werden müssen. Dazu gehören beispielsweise die allgemein bekannten Anwendungen für Superabsorber in Hygieneartikeln in Form von Windeln für Kleinkinder und Inkontinenzprodukten für Erwachsene, in Damenbinden, in Wundpflastern, in Lebensmittelverpackungen, im Agrarbereich bei der Pflanzenaufzucht, in Kabelisolierungen, in absorbierenden Flächengebilden aus Papier, wasserlöslichen Polymeren und thermoplastischen Kunststoffen und Schäumen, sowie als Wirkstoffträger mit der Aufgabe der zeitlich verzögerten Freisetzung an die Umgebung.

In den folgenden Beispielen werden die Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate erläutert und in dem Kapitel Prüfmethode werden die Vorschriften zur Bestimmung der Eigenschaften der Superabsorber beschrieben.

## **Prüfmethode**

### **1. Retention**

Die Retention wird nach der in der EP 514 724 (Seite 4, Zeilen 6-22) beschriebenen Methode gemessen.

### **2. Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AUL)**

Die Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AUL) wird nach der in der EP 514 724 (Seite 4, Zeilen 23-28) beschriebenen Methode bestimmt. Der AUL 63 wird bei einem Druck von 63 g/cm<sup>2</sup> (0,9 psi) gemessen, der AUL 21 (0,3 psi) bei 21 g/cm<sup>2</sup>.

### **3. Lösliche Anteile (LA)**

Die Löslichen Anteile (1h und 16h) werden wie in der US 4 654 039 beschrieben bestimmt, mit der Ausnahme, daß als Testflüssigkeit statt synthetischem Urin eine 0,9%-ige Kochsalzlösung verwendet wird.

### **4. Restmonomere (RM)**

Die Restmonomeren (RM) werden aus dem Filtrat von der Bestimmung der löslichen Anteile mittels HPLC-Methode ermittelt und nach dem Verfahren des inneren Standards ausgewertet.

### **5. Quelldruck (QD)**

Der Quelldruck wird in einem Stevens-LFRA Texture Analyser (Einstellung: Speed: 1,0 mm/sec; Distance 00, Hold-Stellung) bestimmt. Dazu werden in einem Messzylinder von 7,4 cm Höhe und 2,7 cm Durchmesser 0,500 g des Pulvers (Kornfraktion 300 - 600 mm) eingewogen und mit 10 ml

0,9%-iger Kochsalzlösung versetzt. Sodann wird der Messzylinder (Höhe 3,5 cm, Durchmesser 2,5 cm) in den Zylinder so eingefahren, bis der Stand der Unterkante des zylindrischen Meßkörpers von der Oberfläche der sich im Meßzylinder befindlichen Probe 12 mm beträgt. Durch die Ausdehnung des Gels wird der Meßzylinder nach oben gegen eine Zwei-Weg-Kraftmeßzelle gedrückt und am Gerät in Gramm angezeigt. Der Quelldruck QD wird nach verschiedenen Zeiten gemessen.

#### 6. Absorption gegen Druck bei reduzierter Saugfläche ( AAP- $A_x$ )

Mit Hilfe dieses Tests wird die Fähigkeit eines Superabsorbers, unter einem definierten Druck Flüssigkeit aus einem Flüssigkeitsreservoir herauszusaugen, bestimmt. Dies geschieht mittels einer saugflächenreduzierten Zylindereinheit. Im Gegensatz zur üblichen Methode zur Bestimmung der Absorption gegen Druck (Absorption Against Pressure) wird auch der Flüssigkeitstransport in xy- Richtung ( Permeabilität ) in der Gelschicht betrachtet.

Als Zylindereinheit wird bei der Messung die in der EP 640 330, S. 14, beschriebene Meßapparatur benutzt.

Diese Apparatur wird dahingehend modifiziert, daß ein Teil des Siebbodens mit einer flüssigkeitsundurchlässigen Schicht abgedeckt wird. In der Mitte des Siebbodens bleibt, zentrisch angeordnet, eine kreisrunde Öffnung, durch die die Flüssigkeitsaufnahme erfolgt. Die verbleibende Saugfläche kann z. B. 9, 14, 17, 25, 34 oder 60 % der ursprünglichen Fläche von 28,27 cm<sup>2</sup> betragen.

Die prozentuale Saugfläche, bezogen auf die übliche AAP- Fläche von 28,27 cm<sup>2</sup> wird als Index  $A_x$  angegeben:

- AAP-  $A_9$  ( Saugfläche 18 mm Ø )
- AAP-  $A_{14}$  ( Saugfläche 23 mm Ø )
- AAP-  $A_{17}$  ( Saugfläche 25 mm Ø )
- AAP-  $A_{25}$  ( Saugfläche 30 mm Ø )
- AAP-  $A_{34}$  ( Saugfläche 35 mm Ø )

- AAP- A<sub>60</sub> (Saugfläche 46,5 mm Ø)

Es werden  $0,900 \pm 0,005$  g des Superabsorbers eingewogen und möglichst gleichmäßig auf das Siebgewebe des Plastikzylinders (Ø = 6 cm, Höhe = 5 cm, Siebgewebe: 400 mesh = 37 µm) im Boden gestreut und mit einem definierten Gewicht belastet. Die Belastung beträgt wahlweise 20 g/cm<sup>2</sup> bzw. 50 g/cm<sup>2</sup>.

Die Zylindereinheit (Plexiglaszylinder mit flächenreduziertem Siebgewebe, SAP, Abdeckplatte und Gewicht) wird gewogen und auf eine mit Filterpapier (Schleicher und Schüll, Schwarzband 589; ø = 11 cm) abgedeckte, mit Flüssigkeit getränkte Filterplatte (ø = 12 cm, Porosität = 0; z. B. Schott-Keramikfilter Duran) gestellt. Die Filterplatte liegt bis zu ihrer Oberkante in der Flüssigkeit. In der Regel wird 0,9 %ige NaCl-Lösung verwendet, andere Prüflösungen wie z. B. synthetischer Urin sind ebenfalls verwendbar. Überstehende Flüssigkeit ist zu vermeiden.

Man läßt das SAP eine definierte Zeit saugen. In der Regel beträgt die Standzeit 60 Minuten; optional sind andere Zeiträume möglich. Durch Rückwaage der Zylindereinheit kann die Absorption gegen Druck bei reduzierter Saugfläche (AAP-A<sub>x</sub>) bestimmt werden. Es ist jeweils mindestens eine Doppelbestimmung durchzuführen. Zur Berechnung der prozentualen Kapazität wird auch der AAP- Wert mit der entsprechenden Belastung ermittelt.

Die Berechnung des flächenreduzierten AAP-A<sub>x</sub> Wertes erfolgt mit folgender Formel:

$$\{AAP - A_x\} = \frac{B - A}{E} [g / g]$$

$$Kapazität = \frac{\{AAP - A_x\} * 100}{AAP} [\%]$$

{AAP- A <sub>x</sub> }	:	Absorption gegen Druck bei reduzierter Saugfläche [g/g]
A	:	Gewicht der Zylindergruppe vor dem Sagen [g]
B	:	Gewicht der Zylindergruppe nach dem Sagen [g]

E : Einwaage des Superabsorbers [g]

## **7. Stabilitätsprüfung der Oberflächenvernetzung (SDOV)**

Ein zylindrischer Hohlkörper aus Korund mit einem inneren Durchmesser und einer inneren Länge von je ca. 8 cm wird mit 20 g Superabsorberpulver und etwa 130 g zylindrischen Korund-Körpern, die einen Durchmesser bzw. eine Länge von je 1,27 cm haben, gefüllt und mit einer Geschwindigkeit von 150 U/min gedreht. Nach 10 Minuten beendet man den Stabilitätstest und bestimmt die Absorption unter Druck (AUL 63).

## **8. Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme (SG)**

Bei diesem Test wird die Zeit gemessen, in der 1 g Superabsorber 20g einer 0,9%igen Kochsalzlösung bei Raumtemperatur aufsaugt. Der Ablauf dieser Prüfung ist in der EP 443 627, Seite 12, "Free-Swell-Rate", geschildert.

### **Beispiele**

#### **Vergleichsbeispiel 1**

a) 400 kg/h einer 33%igen Monomerlösung aus mit Natronlauge zu 70 Mol-% teilneutralisierter Acrylsäure, 3,5 Gew.-% (bezogen auf Acrylsäure) Methoxypolyethylenglykol(22EO)methacrylat, 0,35 Gew.-% (bezogen auf Acrylsäure) Trimethylolpropan-triacrylat und 0,4 Gew.-% Natriumcarbonat (bezogen auf Acrylsäure) werden kontinuierlich mit Stickstoff gespült und bei 4 - 5 °C mit folgenden Katalysatorlösungen vermischt: 100 ppm Wasserstoffperoxid, 150 ppm Natriumperoxidisulfat und 100 ppm Azoisobutyroamidindihydrochlorid. Zur kontinuierlichen Polymerisation auf einem Endlosband werden 15 ppm

Ascorbinsäure zugegeben. Nach 40 Minuten Polymerisationszeit wird das entstandene Gel zerkleinert und auf einem Bandrockner bei 160 °C Lufttemperatur getrocknet.

Nach dem Mahlen und Absieben auf 150 - 850 µm wird das Polymer zwischengelagert.

**Eigenschaften des Vorproduktes:**

Retention:	39,5 g/g
Lösliche Anteile nach 1 Std.:	9,3 %
Lösliche Anteile nach 16 Std.:	14,1 %

**b) Nachvernetzung des Vorproduktes:**

Das nach Vergleich 1 a) gewonnene pulverförmige Polymer wird bei einem Durchsatz von 80 kg/h in einem Paddelmischer (2000 U/min) kontinuierlich mit 1,5 % einer Lösung aus 1 TL Ethylencarbonat und 2 TL Wasser besprüht und in einem mit beheizten Mischelementen ausgerüsteten Paddeltrockner erwärmt.

Dampftemperatur:	190 °C
Heizfläche:	1,6 m <sup>2</sup>
mittlere Verweilzeit:	20 min.

Nach Kühlung des Produktes erfolgt eine Schutzsiebung bei 850 µm.

**Eigenschaften des nachvernetzten Produktes:**

Retention:	33,5 g/g
AUL (21 g/cm <sup>2</sup> ):	31 g/g

22

AUL (63 g/cm <sup>2</sup> ):	18 g/g
Lösliche Anteile nach 1 Std.:	6,4 %
Lösliche Anteile nach 16 Std.:	11,0 %
SG:	33 s
AUL (63 g/cm <sup>2</sup> ) <sub>n</sub> . SDOV:	12 g/g
QD (20'):	496 g

### Vergleichsbeispiel 2

a) Wie in Vergleich 1 a) werden 400 kg/h einer 33%igen Monomerlösung aus mit Natronlauge zu 70 Mol-% teilneutralisierter Acrylsäure und 0,3 Gew.-% 15EO-Trimethylolpropan-triacrylat kontinuierlich initiiert, polymerisiert und zu einem pulverförmigen Harz aufgearbeitet.

Retention:	42 g/g
Lösliche Anteile nach 1 Std.:	12,0 %
Lösliche Anteile nach 16 Std.:	19,5 %

### b) Nachvernetzung

Das nach Vergleich 2 a) gewonnene pulverförmige Polymer wird wie in Vergleich 1 b) behandelt. Die resultierenden Produkteigenschaften sind wie folgt:

Retention:	31 g/g
AUL (21 g/cm <sup>2</sup> ):	30 g/g
AUL (63 g/cm <sup>2</sup> ):	17 g/g



23

Lösliche Anteile nach 1 Std.:	6,5 %
Lösliche Anteile nach 16 Std.:	20,5 %
SG:	62 s
AUL (63 g/cm <sup>2</sup> ) nach SDOV:	12 g/g
QD (20°):	528 g

**Beispiel 1**

a) Wie in Vergleichsbeispiel 1 a) wird eine 70 Mol-% teilneutralisierte Acrylsäurelösung, die - bezogen auf Acrylsäure - 3,5 % Methoxypolyethylenglykol(22EO)methacrylat, 0,2 % Trimethylolpropan-triacrylat, 0,3 % Polyethylenglykol(10EO) monoallylether-acrylat enthält, polymerisiert und zu einem pulverförmigen Harz mit den folgenden Eigenschaften aufgearbeitet:

Retention:	41 g/g
Lösliche Anteile nach 1 Std.:	6,1 %
Lösliche Anteile nach 16 Std.:	9,5 %

**b) Nachvernetzung**

Das nach Beispiel 1 a) gewonnene pulverförmige Polymer wird wie in Vergleichsbeispiel 1 b) nachbehandelt und hat dann die folgenden Eigenschaften:

Retention:	34 g/g
AUL (21 g/cm <sup>2</sup> ):	34 g/g
AUL (63 g/cm <sup>2</sup> ):	25,5 g/g
Lösliche Anteile nach 1 Std.:	4,8 %

24

Lösliche Anteile nach 16 Std.:	9,4 %
SG:	30 s
AUL (63 g/cm <sup>2</sup> ) nach SDOV:	19 g/g
QD (20'):	810 g

**Beispiel 2**

a) Wie in Vergleichsbeispiel 1a) werden 400 kg/h einer zu 70 Mol-% teilneutralisierten Acrylsäurelösung, die - bezogen auf Acrylsäure - 3,5 % Methoxypolyethylenglykol(22EO)-methacrylat, 0,2 % Trimethylolpropan-triacrylat und 0,4 % Polyethylenglykol(10EO)-monoallylether-acrylat enthält, polymerisiert, getrocknet, gemahlen und auf die Kornfraktion 150 - 850 µm abgesiebt.

Retention:	38,5 g/g
Lösliche Anteile nach 1 Std.:	5,8 %
Lösliche Anteile nach 16 Std.:	7,6 %

**b) Nachvernetzung:**

Das nach Beispiel 2 gewonnene Polymer wird wie in Vergleichsbeispiel 1 b) beschichtet und thermisch behandelt. Es hat die folgenden Kenndaten:

Retention:	32 g/g
AUL (21 g/cm <sup>2</sup> ):	33,5 g/g
AUL (63 g/cm <sup>2</sup> ):	25,5 g/g
Lösliche Anteile nach 1 Std.:	4,8 %

Lösliche Anteile nach 16 Std.:	7,0 %
SG:	33 s
AUL (63 g/cm <sup>2</sup> ) nach SDOV:	20 g/g
QD (20'):	960 g

**Beispiel 3 (W 75067)**

a) Wie in Vergleichsbeispiel 1 a) werden 400 kg/h einer zu 70 Mol-% teilneutralisierten Acrylsäurelösung, die - bezogen auf Acrylsäure - 3,5 % Methoxypolyethylenglykol(22EO)-methacrylat, 0,3 % 3-EO-Trimethylolpropan-triacrylat und 0,4 % Polyethylenglykol(10EO)-monoallylether-acrylat enthält, durch Zugabe der in Vergleichsbeispiel 1 a) genannten Initiatoren polymerisiert. Das erhaltene Gel wird zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf 150 - 850 µm abgesiebt. Es wurden an dem Vorprodukt die folgenden Eigenschaften bestimmt:

Retention:	36 g/g
Lösliche Anteile nach 1 Std.:	5,0 %
Lösliche Anteile nach 16 Std.:	6,6 %

**b) Nachvernetzung:**

Wie in Vergleichsbeispiel 1 b) werden 80 kg/h Polymer aus Beispiel 3 a) mit 1,5 % Ethylencarbonatlösung vermischt und anschließend im Paddeltrockner erwärmt. Das gewonnene Polymer zeigt folgende Kenndaten:

Retention:	32 g/g
------------	--------

AUL (21 g/cm <sup>2</sup> ):	34 g/g
AUL (63 g/cm <sup>2</sup> ):	24 g/g
Lösliche Anteile nach 1 Std.:	2,7 %
Lösliche Anteile nach 16 Std.:	6,8 %
SG:	28 s
AUL (63 g/cm <sup>2</sup> ) nach SDOV:	18 g/g

In den Beispielen 4 - 20 und Vergleichsbeispielen 3 - 8 wird nach der folgenden Richtrezeptur polymerisiert und nachvernetzt:

In einem zylindrischen Kunststoffgefäß wird ein Polymerisationsansatz von insgesamt 1000g zubereitet. Dazu werden 280 g Acrylsäure sowie die verwendeten Vernetzer, Comonomere und weitere Komponenten in vollentsalztem Wasser angesetzt. Unter Rühren und Kühlen wird mit 50%-iger Natronlauge bis zu einem Neutralisationsgrad von 70 % teilneutralisiert. Die Lösung wird auf 7-8°C abgekühlt und mit Stickstoff solange durchperlt, bis der Sauerstoffgehalt in der Monomerenlösung auf einen Wert von unter 0,2 ppm abgesunken ist. Anschließend gibt 100 ppm Azo-bis( 2-amidinopropan)dihydrochlorid gelöst in 10 g VE-Wasser, 300 ppm Natriumpersulfat, gelöst in 6 g VE-Wasser, 70 ppm Wasserstoffperoxid (35%-ig) gelöst in 1 g VE-Wasser hinzu. Danach wird die Polymerisation durch Zugabe von 9 ppm Ascorbinsäure gelöst in 2g Wasser gestartet, worauf eine deutliche Temperaturerhöhung eintritt. Nach Beendigung der Polymerisation wird der gelartige Polymerblock zerkleinert, gewölft und getrocknet. Das Polymer wird anschließend gemahlen und auf die Kornfraktion 150 - 800 µ abgesiebt.

Nachvernetzung:

100 g des abgesiebten Polymeren wird unter kräftigem Durchmischen mit einer Lösung aus 0,5 g

Ethylencarbonat, 2 g VE-Wasser und 4 g Aceton vermischt und anschließend für 25 Minuten in einem Ofen auf eine Temperatur von 180°C erhitzt.

Die Zusammensetzung der Superabsorber bezüglich der Vernetzer, Comonomere und weiterer Komponenten sowie die Produkteigenschaften sind in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt.

Man erkennt aus der Tabelle, daß die erfindungsgemäßen Beispiele Polymerisate mit einer Kombination guter Eigenschaften liefern:

Retention	>30 g/g
Absorption unter Druck (49 g/cm <sup>2</sup> )	>20 g/g
Absorption unter Druck (63 g/cm <sup>2</sup> ) nach SDOV	>18 g/g
Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme	<40 s
Lösliche Anteile (16 h)	<10 %
Quelldruck (20 Min)	>800 g

Bei den Vergleichsbeispielen zeigt es sich, daß zwar durch Variation der Vernetzermenge einzelne Meßwerte, aber nicht die gesamte Kombination der erfindungsgemäßen guten Eigenschaften zu erreichen ist.

#### Beispiel 21 - 24

Entsprechend dem Beispiel 1 wurden weitere Versuche mit folgenden Vernetzer/Monomerkombinationen durchgeführt, wobei die Mengenangaben Gew.% auf Acrylsäure bedeuten:

Vernetzer/ Co-monomer	Beispiel 21 (Code W 75066)	Beispiel 22 (Code W 75069)	Beispiel 23*(Code W 76164)	Beispiel 24 (Code W 76165)
TMPTA-1SEO	0,4			
TMPTA-3EO				0,3
PE-5EO-TA			0,14	
AA-10EO-A	0,2	0,2	0,4	0,4
TMPTA		0,2		
MPEG1000 MA	3,5	3,5	2,9	1,67
Produkteigen-schaft (nachvernetzt)				
Retention [g/g]	32,5	33,5	34	29,5
AUL 63 [g/g]	25,5	25	23,5	25
AUL 63 n. SDOV [g/g]	20	20	18	22
AAP 50 A <sub>34</sub> [g/g]		16,5	17	23,5
AAP 50 A <sub>34</sub> [%]		63	65	92
LA 1 h [%]	3,0	3,5	2,2	2,5
LA 16 h [%]	8,2	9,3	6,4	5,5

\*: Beispiel 24 wurde ohne Zusatz von Natriumcarbonat durchgeführt

### Beispiel 25 -30

Gemäß der allgemeinen Rezeptur aus den Beispielen 4 - 20 wurden weitere erfindungsgemäße superabsorbierende Polymere unter Mitverwendung von Triallylamin als Vernetzerkomponente III hergestellt. Im Beispiel 27 wurden nach der Neutralisation der Acrylsäure 0,4 g Natriumcarbonat zugefügt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

### **Beispiel 31**

Gemäß der allgemeinen Rezeptur von Beispiel 1 wurde ein Versuch mit einer Vernetzer/Monomerkombination aus 2,5 Gew. % Methoxypolyethylenglykol(22EO)-methacrylat, 0,35 Gew. % Polyethylenglykol(10EO)-monoallylether-acrylat und 0,12 Gew. % Triallylamin durchgeführt. Das Vorprodukt hatte eine Retention von 38 g/g, das nachvernetzte Produkt hatte eine Retention von 32,5 g/g, einen AUL (63 g/cm<sup>2</sup>) von 26,5 g/g einen AUL nach SDOV von 20 g/g, einen Quelldruck von 1340 g (n. 20') bzw. 1080 g (n. 2 h) und 6,4 % lösliche Anteile (nach 16 h).

### **Vergleichsbeispiel 9 und Beispiele 32 - 34**

Anhand dieser Beispiele wird gezeigt, wie sich durch Verwendung von Methoxypolyethylenglykol-Methacrylat als Comonomer die Permeabilität der gequollenen Gelschicht verbessert. Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

### **Beispiel 32**

Gemäß der allgemeinen Rezeptur von Beispiel 1 wurde ein Versuch mit einer Vernetzer/Monomerkombination aus 1 Gew. % Methoxypolyethylenglykol(17EO)-methacrylat, 0,3 Gew. % Polyethylenglykol(10EO)-monoallylether-acrylat und 0,1 Gew. % 3-EO-Trimethylolpropan-

triacrylat durchgeführt. Das Vorprodukt hatte eine Retention von 37,5 g/g, das nachvernetzte Produkt hatte eine Retention von 32,5 g/g, einen AUL ( $63 \text{ g/cm}^2$ ) von 23,5 g/g und 8,5 % lösliche Anteile (nach 16 h).

### Beispiel 33

Gemäß der allgemeinen Rezeptur von Beispiel 1 wurde ein Versuch mit einer Vernetzer/Monomerkombination aus 2 Gew. % Methoxypolyethylenglykol(17EO)-methacrylat, 0,3 Gew. % Polyethylenglykol(10EO)-monoallylether-acrylat und 0,1 Gew. % 3-EO-Trimethylolpropan-triacrylat durchgeführt. Das Vorprodukt hatte eine Retention von 37,5 g/g, das nachvernetzte Produkt hatte eine Retention von 31,5 g/g, einen AUL ( $63 \text{ g/cm}^2$ ) von 24,5 g/g und 8,5 % lösliche Anteile (nach 16 h).

### Beispiel 34

Gemäß der allgemeinen Rezeptur von Beispiel 1 wurde ein Versuch mit einer Vernetzer/Monomerkombination aus 3 Gew. % Methoxypolyethylenglykol(17EO)-methacrylat, 0,3 Gew. % Polyethylenglykol(10EO)-monoallylether-acrylat und 0,1 Gew. % 3-EO-Trimethylolpropan-triacrylat durchgeführt. Das Vorprodukt hatte eine Retention von 39 g/g, das nachvernetzte Produkt hatte eine Retention von 32 g/g, einen AUL ( $63 \text{ g/cm}^2$ ) von 23,5 g/g und 6,5 % lösliche Anteile (nach 16 h).

### Vergleichsbeispiel 9



Gemäß der allgemeinen Rezeptur von Beispiel 1 wurde ein Versuch mit einer Vernetzer/Monomerkombination ohne Methoxypolyethylenglykol(17EO)-methacrylat, bestehend aus 0,3 Gew. % Polyethylenglykol(10EO)-monoallylether-acrylat und 0,1 Gew. % 3-EO-Trime-thylolpropan-triacrylat durchgeführt. Das Vorprodukt hatte eine Retention von 33 g/g, das nachvernetzte Produkt hatte eine Retention von 32 g/g, einen AUL ( $63 \text{ g/cm}^2$ ) von 19,5 g/g und 7,6 % lösliche Anteile (nach 16 h).

### Vergleichsbeispiele 10 - 12

An kommerziell erhältlichen Superabsorbent wird der AAP50-A<sub>34</sub> bestimmt. Die Meßwerte belegen, daß die Produkte die erfindungsgemäß geforderten Grenzwerte nicht erreichen (Tabelle 6).

Tabelle 1

Beisp.	Vernetzer III TMPTA-3EO [Gew. %]	Vernetzer I AA-10EO-MA [Gew. %]	Monomer II MPEG1000 MA [Gew. %]	Vorprodukt Retention [g/g]	Nachvernetztes Produkt					
					Retention AUL 63 [g/g]	AUL 63 [g/g]	AAP [g/g]	AAP [%]	RM [ppm]	L.A. [%]
4	0,2	0	3	38,4	30,2	25,5	20,5	50	50	8,6
5	0,1	0,2 A	3	40,6	31,2	26,5	23	A <sub>34</sub>	510	3,8 9,2
6	0,15	0,25 A	3	37,1	30,5	25	24	Acryls. 1 h	640	3,1 7,1
Vergl. 3	0,15	0,25 A	0	32,3	28,6	25,5	22	A <sub>34</sub>	1610	7,7
7	0,15	0,25 MA	3	38,1	30,6	25,5	24	Acryls. 1 h	940	8,8
Vergl. 4	0,15	0,25	3 (MAC 13/20)	40	34	22,5	15	AAP	800	13
Vergl. 5	0,15	0,25 A	1,5 (MAC 13/20)	38,8	31,8	25,5	17,5	AAP	1050	12

TMPTA-3EO: Triacrylat eines mit 3 Mol EO ethoxylierten Trimethylpropan

AA-10EO-MA: Methacrylatester eines mit 10 Mol EO ethoxylierten Allylalkohols

AA-10EO-A: Acrylatester eines mit 10 Mol EO ethoxylierten Allylalkohols

MPEG 1000 MA: Methoxypolyethylenglykol( 22 Mol EO)methacrylat

MAC13/20: C13-Polyethylenglykol(20 Mol EO)methacrylat

Tabelle 2

Beispiel			Vernetzer III		Vernetzer I		Monomer II		Vorprodukt		Nachvernetztes Produkt				
	PE-5EO-TA	AA-10EO-MA	AA-10EO-A	MPEG1000 MA	Retention	Retention	AUL 63	AUL 63	n. SDOV	RM	LA				
	[Gew. %]	[Gew. % ]	[Gew. %]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[ppm]	[h]				
8	0,15	0,25 A	3	38,7	31,5	24,5	19	605	9						
9	0,1	0,35 A	3	36,2	32	23,5	20,5	660	8						
10	0,15	0,25 MA	3	37,2	31	24	19,5		8,5						
11	0,15	0,3 MA	3	36,8	31	25	20		7,7						
12*	0,1	0,35 A	2	37,4	30,2	24	19	800	8,3						
13*	0,1	0,35 MA	2	36,2	30,9	24	18,5	800	8,4						
Vergl. 6	0,1	0,35 A	0	32,7	30,5	21	16,5	650	6,5						
14	0,1	0,3 A	3	38,5	31	24,5	20,5	740	8,9						
Vergl. 7	0,1	+ 0,05 MAPEG-MA	0	31,7	30	22,5	16,5	970	6,9						
		0,3 A													
		+ 0,05 MAPEG-MA													

15	0,1	0,25 MAPEG-MA	3	35	32,2	24,5	18	1200	9
----	-----	---------------	---	----	------	------	----	------	---

PE-5EO-TA: Pentaerythrit-pentaethoxylat-tetraacrylat

PVA: Polyvinylalkohol

MAPEG-MA: Methacrylpolyethylenglykol(15EO)-methacrylat

\*: Beispiel 12 und 13 wurden mit 0,5 % Polyvinylalkohol (Mowiol 5/88) hergestellt.

Tabelle 3

Beispiel	Vernetzer III TMPTA-15EO	Monomer II MPEG 1000 MA	Vorprodukt Retention	Nachvernetztes Produkt										RM	LA			
				Retention AUL 63				AAP 50				Quelldruck						
				[g/g]	[g/g]	n.SDOV	A <sub>34</sub>	[g/g]	A <sub>34</sub>	20'	2 h	4 h	16 h			Acryls	1 h	16 h
Vergl. 8	0,25	0	[g/g]	30,5	26,5	16,5						1225	975	850	590	1100	4	10
16	0,25	1,5	38,2	31	26,5	21	23,5	89				1125	925	812	575	960	4,5	9
17	0,25	3	40,1	31,2	26	22,5						1095	865			770	4,5	9
18	0,25	5	40,3	31,2	25,5	24	21,5	98				1095	713			590	5	9,5
19	0,25	3 (MPEG 350 MA)	38	31,2	25	22										755	3,6	8,6
20	0,25	3 (MPEG 2000 MA)	37,6	32,2	25	22										805	4,5	9,4

TMPTA-15EO: Triacrylat eines mit 15 Mol EO ethoxylierten Trimethylolpropan

MPEG 350 MA: Methacrylatester eines Methoxypolyethylenglykols mit 8 Mol EO

MPEG 2000 MA: Methacrylatester eines Methoxypolyethylenglykols mit 45 Mol EO

Tabelle 4

Beispiel	Vernetzer I u. III TAA / AA-10EO-A/	Monomer II MPEG 1000 MA [Gew%]	Vorprodukt		Nachvernetztes Produkt					
			Retention [g/g]	Retention [g/g]	Retention [g/g]	AUL 63 [g/g]	AUL 63 [g/g]	Quelldruck [g]	RM Acryls. 1 h 16 h [ppm] [%]	LA [%]
25	0,1/0,2/0	2	38,5	32	27	24	1300 1060	400	7,2	
26	0,1/0,3/0	2	38	31,5	26,5	23,5		430	5,8	
27	0,1/0,3/0	2	37,5	32	27	23				
28	0,1/0,4/0	2	36,5	31	26,5	22		450	5,9	
29	0,1/0,1/ 0,1(PEG600DA)	2	38,5	33	27	21		520	6,0	
30	0,1/0,15/ 0,05(TMPTA)	2	36,5	31,5	26			800	5,5	

TMPTA: Trimethylolpropantriacrylat

TAA: Triallylamin

PEG600DA: Diacrylatester eines Polyethylenglykols des Molgew. 600

AA-10EO-A: Acrylatester eines mit 10 Mol EO ethoxylierten Allylalkohols

MPEG 1000 MA: Methacrylatester eines Methoxypolyethylenglykols mit 22 Mol EO

Tabelle 5

Beispiel	Vernetzer III	Vernetzer I	Monomer II	Vorprodukt t	nachvernetztes Produkt					
					Retention	AUL 21	AUL 63	AAP 50	AAP 50	L.A.
	TMPTA- 3EO	AA-10EO- A	MPEG750 MA	Retention						
	[Gew. %]	[Gew. %]	[Gew. %]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]
Vergl. 9	0,1	0,3	0	33	32	31,5	19,5	10,5	48	7,6
32	0,1	0,3	1	37,5	32,5	32	23,5	19,5	76	8,5
33	0,1	0,3	2	37,5	31,5	32	24,5	20	80	8,5
34	0,1	0,3	3	39	32	32	23,5	21	84	6,4

TMPTA-3EO: Triacrylat eines mit 3 Mol EO ethoxylierten

Trimethylpropans

AA-10EO-A: Acrylatester eines mit 10 Mol EO ethoxylierten Allylalkohols

MPEG 750 MA: Methoxypolyethylenglykol (17 Mol EO)

methacrylat

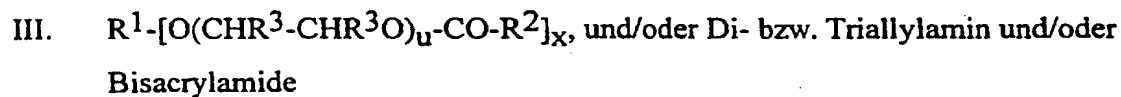
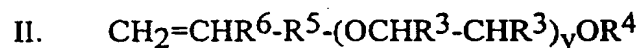
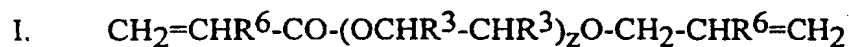
Tabelle 6

Beispiel	Handels-Produkt	AAP 50 - A <sub>34</sub> [g/g]	AAP 50 - A <sub>34</sub> [%]
Vergleich 10	Salsorb CL 20	8,5	63
Vergleich 11	ASAP 2000	14	74
Vergleich 12	Sanwet IM 7000	6,5	43



**Patentansprüche**

1. Wäßrige Flüssigkeiten absorbierendes vernetztes Polymerisat, aufgebaut aus teilneutralisierten, monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren, gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren sowie gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß es unter Verwendung einer Vernetzer/Monomer-Kombination aus



mit

$\text{R}^1$ : mehrwertiges C2-10-Alkyl,

$\text{R}^2$ : linear oder verzweigt C2-10-Alkenyl,

$\text{R}^3$ : H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,

$\text{R}^4$ : H, linear oder verzweigt C1-10-Alkyl,

$\text{R}^5$ : CO,  $\text{CH}_2$ ,

$\text{R}^6$ : H,  $\text{CH}_3$ ,

x: 2-6,

u: 0-15,

v: 1-45,

z: 3-20

herstellbar ist.

2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten

I) mit 0 - 1,0 Gew. %, vorzugsweise mit 0,05 - 1,0 Gew. %,

II) mit 0,1 - 10 Gew. %, vorzugsweise mit 0,5 - 5 Gew. % und

III) mit 0,01 - 1,0 Gew. %, vorzugsweise mit 0,05 bis 0,6 Gew. %

bezogen auf die Monomeren eingesetzt werden.

3. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer

I) mit 0,1 - 0,4 Gew. %,

II) mit 1,0 - 3,5 Gew. % und

III) mit 0,05 - 0,3 Gew. %

bezogen auf die Monomeren eingesetzt werden.

4. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer nach I aus der Gruppe der Allylpolyethylenglykol-(meth)acrylsäureester, daß die Monomere nach II aus der Gruppe der Methylpolyethylenglykol-(meth)acrylate und daß die Vernetzer nach III aus der Gruppe der Trimethylolpropan-oxethylat-(meth)acrylsäureester, der Glycerin-oxethylat-(meth)acrylsäureester, der Pentaerythrit-oxethylat-(meth)acrylsäureester, der Polyethylenglykol- $\alpha,\omega$ -di(meth)acrylsäureester und Di- bzw. Triallylamin, N,N-Methylenbisacrylamid und Bisacrylamidoessigsäure ausgewählt sind.

5. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure ausgewählt sind.

6. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 bis 40 Gew. % weitere Comonomere aus der Gruppe (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Vinylpyrrolidon, Hydroxyethylacrylat und Vinylacetamid einpolymerisiert enthält.
7. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 30 Gew.% wasserlöslicher Polymere als Pfropfgrundlage, vorzugsweise Polysaccharide und/oder Polyvinylalkohol enthält.
8. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es an der Oberfläche mit einem Nachvernetzer vernetzt wurde und diese Nachvernetzung gegebenenfalls mehrfach wiederholt wurde.
9. Polymerisat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es an der Oberfläche mit einem Nachvernetzer aus der Gruppe der Polyole, Polyepoxide, Polyamine oder Alkylencarbonate vernetzt wurde.
10. Polymerisat nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Retention von mindestens 30 g/g, eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck ( $63 \text{ g/cm}^2$ ) von mindestens 20 g/g und eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck ( $63 \text{ g/cm}^2$ ) nach SDOV von mindestens 18 g/g hat sowie lösliche Anteile nach 1 Stunde von höchstens 6,5 % und nach 16 Stunden von höchstens 10 % aufweist, sowie eine Absorption gegen einen Druck von  $50 \text{ g/cm}^2$  bei einer auf 34 % reduzierten Saugfläche (AAP-A<sub>34</sub>) von mindestens 15 g/g und mindestens 50% des Ausgangswertes der Absorption gegen Druck ohne Flächenreduzierung besitzt.
11. Polymerisat nach einem der Ansprüche 8, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck ( $63 \text{ g/cm}^2$ ) nach SDOV von mindestens 20 g/g, vorzugsweise von mindestens 22 g/g aufweist und einen AAP-A<sub>34</sub> von mindestens 20 g/g besitzt.

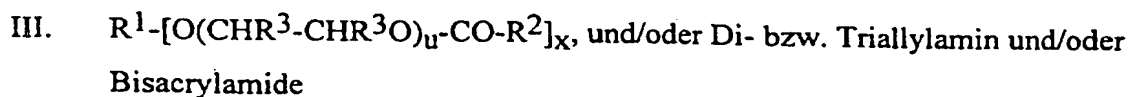
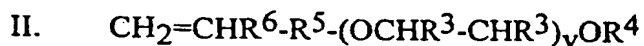
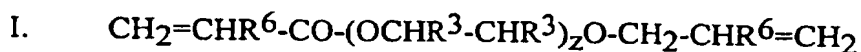
12. Polymerisat nach einem der Ansprüche 8, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Quelldruck (20 Min.) von mindestens 600 g, bevorzugt von mindestens 800 g und besonders bevorzugt von größer 900 g aufweist.

13. Polymerisat nach einem der Ansprüche 8, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die löslichen Anteile nach 16 Stunden höchstens 8 % betragen.

14. Polymerisat nach einem der Ansprüche 8, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck ( $63 \text{ g/cm}^2$ ) von größer 23 g/g und besonders bevorzugt von größer 25 g/g aufweist.

15. Polymerisat nach einem der Ansprüche 8, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme von kleiner 40 sec, bevorzugt kleiner 35 sec und besonders bevorzugt von kleiner 30 sec aufweist.

16 Verfahren zur Herstellung eines wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden, vernetzten Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung aus ungesättigten, Säuregruppen tragenden, teilneutralisierten Monomeren und einer Vernetzermischung aus



mit

R<sup>1</sup>: mehrwertiges C2-10-Alkyl,  
R<sup>2</sup>: linear oder verzweigt C2-10-Alkenyl,  
R<sup>3</sup>: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
R<sup>4</sup>: H, linear oder verzweigt C1-10-Alkyl,  
R<sup>5</sup>: CO, CH<sub>2</sub>,  
R<sup>6</sup>: H, CH<sub>3</sub>,  
x: 2-6,  
u: 0-15,  
v: 1-45,  
z: 3-20

unter Zusatz von Radikalbildnern nach dem Verfahren einer Lösungs- oder Suspensionspolymerisation zu einem Hydrogel polymerisiert, zerkleinert, getrocknet, gemahlen und gesiebt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate mit einem Oberflächenvernetzer behandelt werden und Oberflächenvernetzung bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbehandlung und Vernetzung mehrmals durchgeführt wird.

19. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten.

20. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten.

21. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Komponente in strom -oder lichtleitenden Kabeln, als Komponente in Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel und bei der Pflanzenaufzucht.
22. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden, geschäumten oder nicht geschäumten Flächengebilden.
23. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Trägersubstanz für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die wieder über einen längeren Zeitraum verzögert an die Umgebung abgegeben werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/05075

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C08F 220/06, A61L 15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C08F, A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A2, 0280541 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD), 31 August 1988 (31.08.88), claims 1,7	1-23
A	EP, A1, 0522570 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED), 13 January 1993 (13.01.93), page 4, line 19 - line 26, claims 1,6	1-23
A	WO, A1, 9517455 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH), 29 June 1995 (29.06.95), page 5 - page 6, claim 7	1-23
A	US, A, 5408019 (RICHARD MERTENS ET AL), 18 April 1995 (18.04.95), column 3, line 35 - line 63, claims 1,6	1-23
A	WO, A1, 9321237 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 28 October 1993 (28.10.93), abstract	1-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 1997 (17.02.97)

Date of mailing of the international search report

11 March 1997 (11.03.97)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05075

Patent document cited in search report	Publication date	Pat nt familiy member(s)	Publication date
EP-A2- 0280541	31/08/88	DE-D, T- 3887359 JP-A- 63210102 US-A- 5086133	11/05/94 31/08/88 04/02/92
EP-A1- 0522570	13/01/93	JP-A- 5017509 US-A- 5548047	26/01/93 20/08/96
WO-A1- 9517455	29/06/95	CA-A- 2179775 DE-A- 4344224 EP-A- 0736060 ZA-A- 9410200	29/06/95 29/06/95 09/10/96 01/09/95
US-A- 5408019	18/04/95	AT-T- 111924 AU-B- 648559 AU-A- 7789791 CA-A- 2082506 DE-A, C- 4015085 DE-D- 59103054 EP-A, B- 0527867 ES-T- 2037637 WO-A- 9118031	15/10/94 28/04/94 10/12/91 12/11/91 12/12/91 00/00/00 24/02/93 01/12/94 28/11/91
WO-A1- 9321237	28/10/93	AU-A- 4103093 DE-D, T- 69302686 EP-A, B- 0636149 JP-T- 7505913 US-A- 5506324	18/11/93 28/11/96 01/02/95 29/06/95 09/04/96



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05075

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08F 220/06, A61L 15/60

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C08F, A61L

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A2, 0280541 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD), 31 August 1988 (31.08.88), Ansprüche 1,7 --	1-23
A	EP, A1, 0522570 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED), 13 Januar 1993 (13.01.93), Seite 4, Zeile 19 - Zeile 26, Ansprüche 1,6 --	1-23
A	WO, A1, 9517455 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH), 29 Juni 1995 (29.06.95), Seite 5 - Seite 6, Anspruch 7 --	1-23

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17 Februar 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11.03.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl;  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

BARBRO NILSSON

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05075

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US, A, 5408019 (RICHARD MERTENS ET AL), 18 April 1995 (18.04.95), Spalte 3, Zeile 35 - Zeile 63, Ansprüche 1,6 --	1-23
A	WO, A1, 9321237 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 28 Oktober 1993 (28.10.93), Zusammenfassung -- -----	1-23

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
03/02/97

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05075

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0280541	31/08/88	DE-D,T- 3887359 JP-A- 63210102 US-A- 5086133	11/05/94 31/08/88 04/02/92
EP-A1- 0522570	13/01/93	JP-A- 5017509 US-A- 5548047	26/01/93 20/08/96
WO-A1- 9517455	29/06/95	CA-A- 2179775 DE-A- 4344224 EP-A- 0736060 ZA-A- 9410200	29/06/95 29/06/95 09/10/96 01/09/95
US-A- 5408019	18/04/95	AT-T- 111924 AU-B- 648559 AU-A- 7789791 CA-A- 2082506 DE-A,C- 4015085 DE-D- 59103054 EP-A,B- 0527867 ES-T- 2037637 WO-A- 9118031	15/10/94 28/04/94 10/12/91 12/11/91 12/12/91 00/00/00 24/02/93 01/12/94 28/11/91
WO-A1- 9321237	28/10/93	AU-A- 4103093 DE-D,T- 69302686 EP-A,B- 0636149 JP-T- 7505913 US-A- 5506324	18/11/93 28/11/96 01/02/95 29/06/95 09/04/96

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**